

A TERMÉSZETES REMEDIÁCIÓ FOLYAMATAINAK KÖVETÉSE
SZERVES SZENNYEZŐANYAGGAL SZENNYEZETT TERÜLETEKEN KÉMIAI
MÓDSZEREKKEL

1. A talaj fizikai-kémiai paramétereinek, a tápanyag ellátottságnak a vizsgálata _____3
2. A szerves szennyezőanyagok minőségi és mennyiségi jellemzése _____5

A szerves szennyezőanyagok sorsa a talajban függ azok fizikai, kémiai sajátosságaitól, a talaj geofizikai, biológiai tulajdonságaitól. A természetes remediáció (natural attenuation, intrinsic remediation, passive remediation) főbb folyamatai:

- Fizikai folyamatok: hígulás, diffúzió, megoszlás, párolgás
- Kémiai folyamatok: kémiai (abiotikus) degradáció, szorpció, deszorpció, fotooxidáció
- Biológiai folyamatok: aerob és anaerob biodegradáció.

A technológus feladata először megállapítani, hogy történnek-e ilyen folyamatok az adott területen, adottak-e a feltételek a természetes remediációhoz, majd nyomon követni ezeket a folyamatokat (monitored natural attenuation, MNA). Mivel ezek a folyamatok emberi beavatkozás nélkül lassan mennek végbe, hosszú távú megfigyelésre (long term monitoring) van szükség. Az összegyűjtött adatok alapján értékeljük, hogy a természetes remediáció valóban végbemegy-e, nem jelent-e kockázatot az emberre és a környezetre. Ha az adatok arra utalnak, hogy a természetes remediáció nem vagy nem kielégítő mértékben zajlik, aktív remediációs lépésekre van szükség, melyeket követően újra a természetes remediációra hagyatkozhatunk.

Ha az ember és a környezet nincsenek veszélyben, lakóhelytől távol, fizikailag lehatárolt (pl. résfalakkal) a szennyezőanyag továbbterjedése, csökkenthető vagy meg is szüntethető a monitoring.

A természetes remediáció, mint technológia akkor jön szóba, ha a területhasználat megengedi a hosszú (egy-két évtizedes) várakozást, ha a természetes vízbázist nem fenyegeti a szennyeződés. Aktív remediációs fázis után alkalmazott technológiaként is szóba jöhet a maradék szennyezőanyag lebontására.

A természetes remediáció mint technológia magában foglalja a terület felmérésén (a spontán végbemenő biodegradációs folyamatok bizonyításán) kívül a tervszerű folyamatos megfigyelést.

A természetes biodegradáció feltételei [1]:

- Megfelelő mikrobaközösségnek kell jelen lenni, amely képes a szennyezőanyagok lebontására.
- A szennyezőanyagnak biológiailag hozzáférhető formában kell lennie.

Megfelelő környezeti paraméterek (hőmérséklet, redoxpotenciál, oxigén, pH, tápanyagok, stb.) szükségesek a mikrobák működéséhez. Oxigén jelenlétében mennek végbe az aerob lebontási folyamatok, oxigén hiányában a NO_3^- , SO_4^{2-} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} és HCO_3^- szolgálhatnak elektron-akceptorként az anaerob lebontási folyamatokban.

A terület felmérésekor a következő kémiai vizsgálatokat végezzük el:

1. A talaj fizikai-kémiai paramétereinek, a tápanyag ellátottságnak a vizsgálata,
2. A szennyezőanyagok mennyiségi és minőségi analízise.

1. A talaj fizikai-kémiai paramétereinek, a tápanyag ellátottságnak a vizsgálata

A vizsgálandó jellemzők [2]:

Nedvesség-tartalom: A talaj nedvességtartalma befolyásolja átjárhatóságát, a levegő szabad áramlását. Túl nagy nedvességtartalom anaerob körülményekhez vezet, a túl száraz talajban pedig a mikrobák nem működnek megfelelően. A talaj vizes fázisa az a transzportközeg, amelyen keresztül a szennyezőanyagok és tápanyagok eljutnak a mikrobákhoz.

Porozitás: a térfogatszázalékban kifejezett hézagterfogat egységnyi térfogatú, bolygatalan szerkezetű talajra vonatkoztatva, közvetlenül mérhető, vagy a talaj sűrűségéből számítható.

Áteresztőképesség: a folyadék- és levegőáramlást jellemzi a talajban, a biodegradáció szempontjából fontos, mert a víz, a gázok, a tápanyagok mozgását meghatározza. A víz mozgására vonatkozik a vízáteresztőképesség (hidraulikus vezetőképesség).

A talaj vízvisszatartó kapacitása

A talaj hőmérséklete: magasabb hőmérséklet kedvezőbb a biológiai folyamatok szempontjából. 0 °C alatt általában nem működnek a mikrobák.

pH: A szerves szennyezőanyagokkal szennyezett talajokban extrém pH értékek esetén csökkenhet a mikrobiális diverzitás és aktivitás. Az ideális tartomány pH 6,5-8,5.

Redoxpotenciál: a az oxidációs-redukciós folyamatokat befolyásolja, így a szerves szennyezőanyagok aerob és anaerob lebomlását. Kis redoxpotenciál érték ($E_h > 50$ mV) redukáló, anaerob körülményeket jelent, nagy érték ($E_h < 50$ mV) oxidáló, aerob körülményeket. Sokszor a talaj színe utal a redox állapotra: egyenletes vörös, sárga, barna szín oxidáló, szürke vagy kék szín redukáló körülményeket jelez.

A vízben oldott oxigén: aerob lebontáshoz legalább 0,2 mg/l oldott oxigénre van szükség.

Elektron akceptorok (oxigén, nitrát, vas, mangán, szulfát, stb.) jelenléte a biodegradációt segítheti. Szükséges a szerves és szervesetlen N-tartalom meghatározása, oldható foszfor, vas, mangán és szulfát-tartalom mérése. Nitrit jelenléte denitrifikációra, szulfid ionok szulfát redukcióra, Fe(II) a Fe(III) redukciójára utal.

Humusztartalom: a talaj természetes szervesanyag-tartalma. Nagy humusztartalmú talajokhoz jobban kötődnek a szerves szennyezőanyagok, kisebb lesz ezek mobilitása, emiatt lassabban mennek végbe a természetes remediáció folyamatai: kevésbé párolognak az illékony komponensek, kisebb a biológiai hozzáférhetőség, emiatt lassúbb a biodegradáció.

A talajgázok összetétele: az illékony szénhidrogének, oxigén, széndioxid mérése alkalmas a szennyezett terület lehatárolására, annak igazolására, hogy a területen természetes remediáció (biodegradáció) megy végbe. A talajlevegőben legalább 2-5% oxigénnek kell lennie az aerob folyamatokhoz. Oxigén hiányában a sokkal lassúbb anaerob lebomlási folyamatok mennek végbe. A talajlevegő széndioxid-tartalma a mikroflóra aktivitását jelzi. Az illékony szénhidrogének nagyobb koncentrációban toxikusak lehetnek a mikrobákra.

Alapvető tápanyagok jelenléte: Az alapvető tápanyagok a szén, nitrogén és foszfor. Az optimális arány $C : N : P = 100 : 10 : 1$.

Összes Szerves Szén (Total Organic Carbon, TOC): az összes szervesanyag-tartalomra utal. Magába foglalja a talaj természetes szervesanyag-tartalmát és a szerves szennyezőanyag-tartalmát is. Gyakran használják a biológiailag hozzáférhető szennyezőanyag jellemzésére.

A *nitrátra és foszfátra*, mint szubsztrátra is szükség van a szénhidrogén-bontáshoz. A N szerves, ammónia, nitrit és nitrát formájában, (TON total organic nitrogen: szerves N és szervesetlen NH_3 , NO_2^- , NO_3^-), a foszfor foszfát és ortofoszfát formában lehet a talajban. Ezek koncentrációját időről időre ellenőrizni és szükség esetén pótolni kell. A túl sok szervesetlen tápanyag viszont hátrányos lehet, pl. egy kőszénkátránnyal szennyezett talajban a pirén mineralizációját 170 mg NO_3 -N/kg segítette, de 340 mg NO_3 -N/kg gátolta [3].

Aa alkáli sók túl nagy koncentrációban lehetnek az olajfinomítók környékén, és. gátolják a mikrobák működését [4].

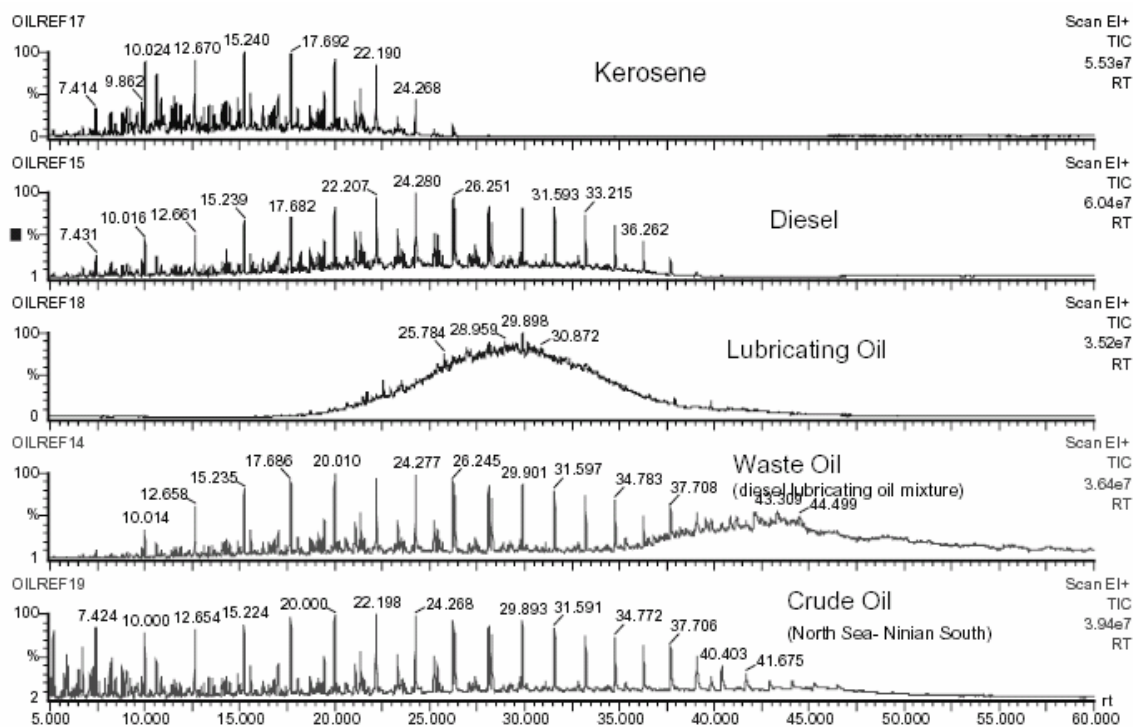
2. A szerves szennyezőanyagok minőségi és mennyiségi jellemzése

Általános jellemzők a biológiai és kémiai oxigénigény.

Biokémiai Oxigénigény (BOI): a könnyen biodegradálható szerves anyag oxigénfogyasztását méri, és ezzel utal a lebontható szerves szennyezőanyag-tartalomra.

Kémiai Oxigénigény (KOI): erős oxidálószerrel (pl. dikromáttal, permanganáttal) oxidálható szerves anyag-tartalommal ekvivalens oxigén mennyiségét adja meg, ezzel az összes szennyezőanyag-tartalmat jellemzi. A BOI és KOI gyakran összefüggésbe hozható, és a KOI/BOI hányados a biológiai bonthatóságot vagy a kémiai oxidálhatóságot jellemzi.

A szennyező szénhidrogének mérése nem egyszerű feladat, hiszen nagyon sok komponensből álló keverékek. Az ásványolajakat üzemanyagként, kenőolajként és kémiai alapanyagként használják, lehetnek nyersolajok, ezek desztillációs termékei vagy szénlepárlás termékei. A desztillációval nyert frakciók is sok komponensűek, összetételükben átfedik egymást, hiszen nem egy éles elválasztás eredményeként keletkeznek (1. ábra).



1. ábra Olaj desztillációs termékek, használt és nyers olaj GC-MS módszerrel meghatározott ionkromatogramjai [5]

Amint az olaj a talajba kerül, a komponensek gőznyomásuktól, vízdékonyságuktól függően különböző mértékben megoszlanak a talaj levegő/víz/talaj háromfázisú rendszere és

a szabad olajfázis között. A csapadék és talajvíz segíti a szétterjedést a talajban. Sok száz hasonló kémiai összetételű, forráspontú, oldékonyságú komponens marad azonban együtt a szabad olajfázisban éppúgy, mint a talajhoz adszorbeálódva. Az egyes komponensek megoszlását fizikai-kémiai sajátásaik határozzák meg, melyeket a K_{ow} és K_{oc} megoszlási hányadosokkal jellemezhetünk.

K_{ow} : Az oktanol-víz megoszlási hányados mutatja, hogy egy oktanol-víz kétfázisú rendszerben mennyi az adott szennyezőanyag koncentrációja az oktanolos fázisban a vizes fázishoz képest. Ez az érték függ az anyag polaritásától, vizes oldékonyságától, összefüggésbe hozható a talajhoz, üledékhez való adszorpció mértékével és a vízi élőlényekben mért biokoncentrációs faktorokkal. A hidofil, vízben oldódó molekuláknak kicsi a K_{ow} értéke, talajon és üledéken kevésbé adszorbeálódnak, kicsi a vízi élőlényekben mérhető biokoncentrációs faktor. Ezzel szemben a nagy K_{ow} értéket mutató anyagok erősen kötődnek a talajhoz, üledékhez és a vízi élőlényekhez is.

K_d : a szennyezőanyag megoszlása a talaj és a víz között. Minél régebbi a szennyeződés, annál nagyobb érték [6].

K_{oc} : a talaj szerves széntartalma és a víz közötti megoszlási hányados. Azt mutatja meg, mennyire adszorbeálódik az adott szennyezőanyag a talaj szerves anyagán. Független a talaj ásványi összetételétől [7].

A régi szennyezett területek általában nehézolajat tartalmaznak, amely C20-nál nagyobb szénhidrogénekből áll (forráspont 300 - >600 °C). Az összetétel függ attól, hogy milyen eredetű (természetes vagy szintetikus olaj, kőszénkátrány), melyik frakció (könnyű benzin, kerozin, maradék fűtőolaj, stb.) és a szennyezettség korától. A petróleum szénhidrogéneket négy csoportba szokás sorolni:

- telítettek (*n*-alkánok, elágazó láncú alkánok, cikloparaffinok),
- aromások (mono-, di- és poliaromás vegyületek),
- gyanták (piridinek, kinolinok, karbazolok, szulfoxidok és aminok) és
- aszfaltének (fenolok, zsírsavak, ketonok, észterek, metalloporfirinek, polimerek) [8].

A kőszénkátrány (kreozot) főleg homociklusos és heterociklusos poliaromásokból, fenolokból áll [1].

A talajban végbemenő abiotikus és biotikus folyamatok következtében az összetétel még bonyolultabbá válik, elfogynak (elpárolognak, fotokémiai bomlást szenvednek, hidrolizálnak, biodegradálódnak) a könnyebben párolgó és biodegradálódó komponensek, megjelennek az intermedierek, metabolitok. A szennyezőanyag még inkább hidrofób (nagy K_{ow}), aszfaltszerű, nehezen biodegradálódó lesz, mely erősen kötődik a talaj szerves anyagához. Ez az átalakult szennyezőanyag különösen jól abszorbeálja az eredeti szennyező komponenseket tovább csökkentve ezzel azok biológiai hozzáférhetőségét [9].

A petróleum-szénhidrogének biodegradálhatósága a molekulasúlynak és a kémiai szerkezet bonyolultságának növekedésével csökken a következő sorrendben:

n-alkánok > elágazó láncú alkánok > elágazó láncú alkének > kis mólusúlyú n-alkil-aromások
> monoaromások > cikloparaffinek, poliaromások >>> aszfaltének [8].

A kreozot-szénhidrogének esetében a sorrend a következő:

fenolok > kis mólusúlyú heterociklusosak > kis mólusúlyú poliaromások > nagy mólusúlyú poliaromások [10].

Az alkil szubsztituensek számának növekedésével csökken az aromások biodegradálhatósága [11]. A lebomlás sebessége függ az alkil-csoportok helyzetétől is, pl. szomszédos metil-csoportok esetén jelentősen kisebb. Az etilnaftalinok lassabban bomlanak, mint a dimetil-naftalinok. A naftalinok (N) bomlási sorrendje a következő [12]:

$N > 2\text{-MeN} > 1\text{-MeN} > 1,2\text{-DiMeN} > 2,6\text{-DiMeN} > 2,3\text{-DiMeN} > 1,8\text{-DiMeN}$

Ionos szubsztituensek (amino, ciano, stb.) gátolják a bakteriális lebontást, mivel ezek a vegyületek nem jutnak be a sejtekbe.

Az aromás gyűrűk számának növekedésével csökken a lebomlási sebesség. Különösen ellenállóak a mono- és triaromás szteroid szénhidrogének [11].

A klórozott szénhidrogének általában jól biodegradálhatóak, a természetes remediáció azonban mégis nagy körültekintést igényel, mert a keletkező metabolitok toxikusabbak lehetnek a kiinduló szennyezőanyagoknál.

Az egyes komponensek biodegradálhatóságát befolyásolja a jelenlevő többi komponens. Például, n-alkánok hiányában lényegesen lassabban szaporodnak el a speciális baktériumok, ugyanakkor elegendő n-alkán jelenlétében is lassúbb a biodegradáció, ha toxikus (S, N, O-tartalmú) vegyületeket is tartalmaz az olaj [13].

A kémiai szerkezet nemcsak a baktérium - szubsztrát kölcsönhatást befolyásolja, hanem a szubsztrát (szennyezőanyag) - talaj kölcsönhatást is. Az erősebben adszorbeálódó, nehezebben deszorbeálódó vegyületek lassabban bomlanak.

A kémiai komplexitáson kívül a terület heterogenitása is komplikálja a nehéz olajjal szennyezett területek megítélését, ezért meghatározó lehet a mintavétel. A mintavételt célszerű mintavételi terv alapján az érvényes szabványok előírásai alapján végezni.

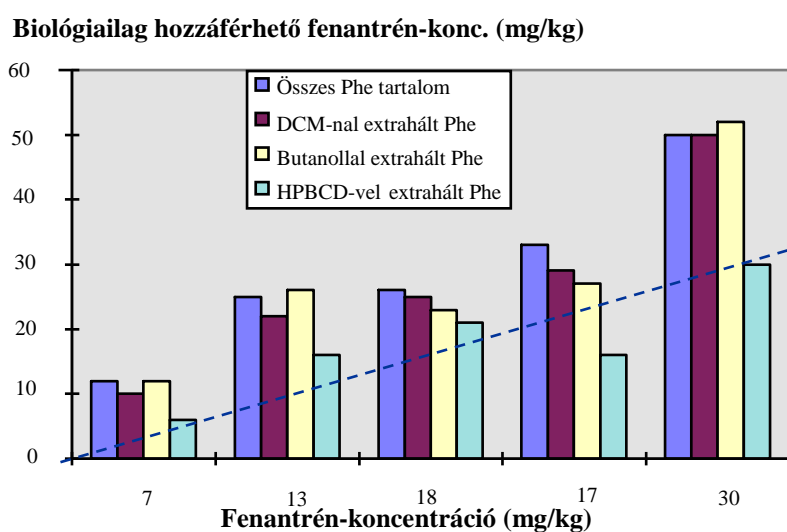
A talaj szennyezettségének meghatározásakor első lépés az extrakció. A hatásos, de nagy oldószerigényű, hosszadalmas Soxhlet extrakciót egyre inkább felváltja az ultrahanggal gyorsított extrakció, mivel rövidebb idő alatt több mintát lehet feldolgozni [14]. Ismeretes még mikrohullámú és nagy nyomású extrakció is. Mindkét módszer esetén jelentősen kisebb az oldószerfelhasználás és a mintamennyiség, mint a Soxhlet extrakcióban, ugyanakkor továbbra is ez utóbbi a legkisebb beruházással megvalósítható módszer [15]. Petróleum-szénhidrogének esetén legtöbbször hexán-aceton elegyet, PAH-vegyületek extrakciójára klórozott oldószereket (diklórmetánt, széntetrakloridot) használnak. A szuperkritikus extrakció szuperkritikus állapotú széndioxidot használ extrahálószerként. Ennek a módszernek a hatékonysága a Soxhlet extrakcióéhoz hasonló pl. dízel olaj esetén [16], más esetben sokkal jobb, mint az oldószeres extrakcióé [17]. A legtöbb extrakciós módszer hátránya, hogy nem specifikus, vagyis a kérdéses komponenseken kívül más vegyületeket is kivon, ezért tisztítási lépésnek kell az extrakciót követnie.

Az extrahálható mennyiség függ a jelenlevő társszennyezőanyagoktól. Például, több fenantrént extraháltak egy fenantrénnel régen szennyezett talajból, ha pirént adtak hozzá [18]. A talaj kötőhelyeiért folyó versenyben a fenantrénhez hasonló sajátságú, de erősebben hidrofób pirén kiszorítja a fenantrént. Érdekes módon dízelolaj adagolása is hasonló eredményre vezetett: a dízelolaj koncentrációjának növelésével nőtt az extrahálható fenantrén mennyisége [19]. A dízelolaj segédoldószerként viselkedik, ezért javítja a fenantrén extrahálhatóságát.

Manapság nemcsak az összes szennyezőanyag meghatározására törekszünk. Fontos tudni azt, hogy ebből mennyi az a hányad, ami ökológiai kockázatot jelent, vagyis a biológiailag hozzáférhető szennyezőanyag koncentrációját. Mivel a biológiai hasznosulás a vizes fázisban történik, a biológiailag hozzáférhető anyag a talajról könnyen deszorbeálódó, a vizes fázisba átjutó rész. Ehhez a szerves oldószeres extrakcióhoz képest kevésbé „kimerítő” kivonási módot kell találni. Maga a víz nem megfelelő extrahálószer, mivel ebben a

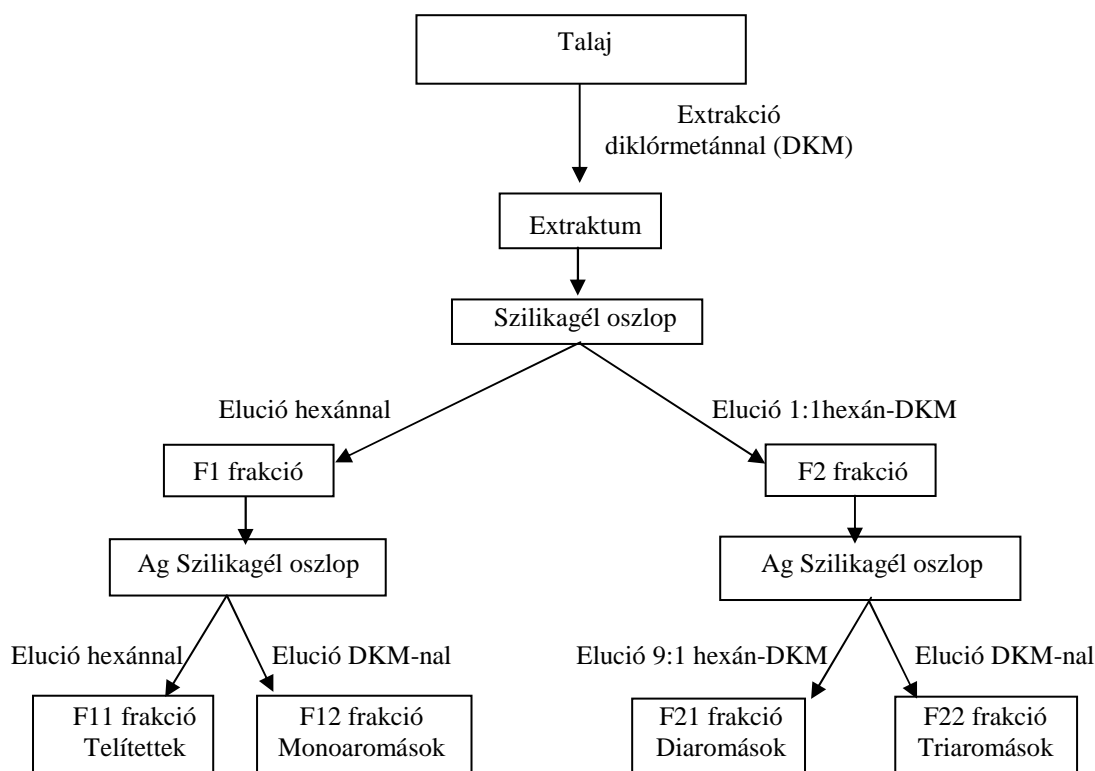
szennyezőanyagok oldékonysága nagyon kicsi. PAH vegyületek vizes extrakcióját megfelelő szorbens (Tenax vagy XAD2 gyanta) jelenlétében hosszú ideig (120 nap) végezve deszorpciós görbék vehetők fel, amelyek összefüggésbe hozhatók a biológiai hozzáférhetőséggel [20]. Butanos extrakcióval kinyert fenantrén koncentráció lineáris összefüggést mutat a bakteriális lebontással és a földigiliszta által felvett koncentrációval [21], más szerzők szerint viszont a butanos extrakció túlbecsüli a biodegradálható fenantrén-koncentrációt [22]. Kőszénkátrányolajjal szennyezett területről származó talajminták esetén a butanos extrakció megfelelő adatokat szolgáltatott a biodegradálható frakció durva becslésére [23]. Ez azonban nem egy általánosan használható módszer. Más szennyezőanyag esetén más oldószer ad megfelelő eredményt, ráadásul ez a kiválasztott tesztorganizmustól is függ (pl. különböző arányú metanol-víz elegyek alkalmasak a baktériumok és a giliszta számára hozzáférhető atrazin mennyiségének meghatározására) [24].

Új módszer az extrakció hidroxipropil ciklodextrin (HPBCD) vizes oldatával [22]. Az íly módon kiextrahált mennyiség fenantrén esetén szoros korrelációt mutat a biodegradálható frakcióval (2. ábra). Ez a módszer más szennyezőanyag (dízelolaj) jelenlétében alulbecsüli a biodegradálható fenantrén koncentrációját [19], míg transzformátor olaj jelenléte nem befolyásolja az eredményt [25]. Ugyanakkor PAH-vegyületekkel krónikusan szennyezett üledékek esetén is bebizonyosodott, hogy a vizes HPBCD oldat a könnyebben deszorbeálódó és biodegradálódó komponenseket oldja ki, míg pl. egy tenzid (Triton X-100) a rosszabbul oldódó, nehezebben biodegradálódó komponenseket is [26].



2. ábra Összefüggés a különböző módszerekkel meghatározott fenantrén-koncentráció és a biodegradálható (a keletkezett CO₂ alapján számított) koncentráció között [22]

Az extraktumot frakcionálással vegyületcsoportokra lehet bontani. A 3. ábra egy ilyen frakcionálási folyamatot mutat be dízel olajjal szennyezett talaj vizsgálatára. Oszlopkromatográfiához szilikagélen kívül molekulaszitákat, alumínium oxidot is használnak.



3. ábra A talajextraktumok frakcionálása vegyületcsoportokra [27]

A komponensek minőségi és mennyiségi meghatározására legtöbbször kromatográfiai módszereket használnak [28]. A szénhidrogének mérésére a lángionizációs (FID) detector a legelterjedtebb, de speciális detektorokat is alkalmaznak, pl. elektronbefogásos (ECD) detektort a klórtartalmú vegyületek szelektív mérésére, lángfotometriás (FPD) vagy kemilumineszcenciás (SCD) detektort a S- és termoionos (TID) vagy kemilumineszcenciás detektort (NSD) a N-tartalmú vegyületek meghatározására. A legtöbb információt a tömegspektrometriás detektor adja. Ezzel egyes célvegyületek azonosítására és analízisére is lehetőség nyílik. A kromatográfiai méréseknél kevésbé specifikus az IR spektroszkópiás meghatározás.

Az összes petróleum szénhidrogén (Total Petroleum Hydrocarbon, TPH)-tartalom, amit gázkromatográfiával mérnek, a C10-C40 tartományt adja meg (170-520 °C forráspont-

tartomány). Szokás külön meghatározni a petróleum frakciót (Petroleum Range Organics, PRO, más néven Gasoline Range Organics, GRO C4-C10) az illékony komponensek kihajtásával, koncentráálásával, majd gázkromatográfiás mérésével (purge and trap technika vagy göztéranalízis) és a dízel frakciót (Diesel Range Organics, DRO, C10-C35) oldószeres extraktum gázkromatográfiás meghatározásával. Ezek egyike sem ad megfelelő információt nehéz olajok esetén. A gázkromatogramok több ezer nem elválasztott vegyület burkológörbéjét adják. Ezek főleg lineáris hosszúlancú alkánok, köztük aliciklusos alkánok (hopánok, szteránok, diaszteránok). Ez utóbbi vegyületeket indikátor vegyületeknek tekintik, melyek jelenléte maradék olaj szennyezettségre utal [29]. A C4-C10 alkánok többnyire oldószerek, melyek tönkreteszik a sejtmembránt. Ezek jelenléte gátolja a biodegradációt [8].

Belső jelzőanyagok (internal tracers), pl. a benzolnál, toluolnál, etilbenzolnál és xilolnál (BTEX) kevésbé biodegradálható tri- és tetrametilbenzolok jelenléte BTEX hiányában is mutatja a szennyezőanyag jelenlétét valamint a természetes remediáció során bekövetkezett hígulását.

Fontos jelzőszám lehet a biodegradáció kezdetén az izoprenoidok egymáshoz és a megfelelő normál alkánokhoz viszonyított aránya ($n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ /prisztán, $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ /fitán és prisztán/fitán), mivel az izoprenoidok lassabban bomlanak a normál alkánoknál.

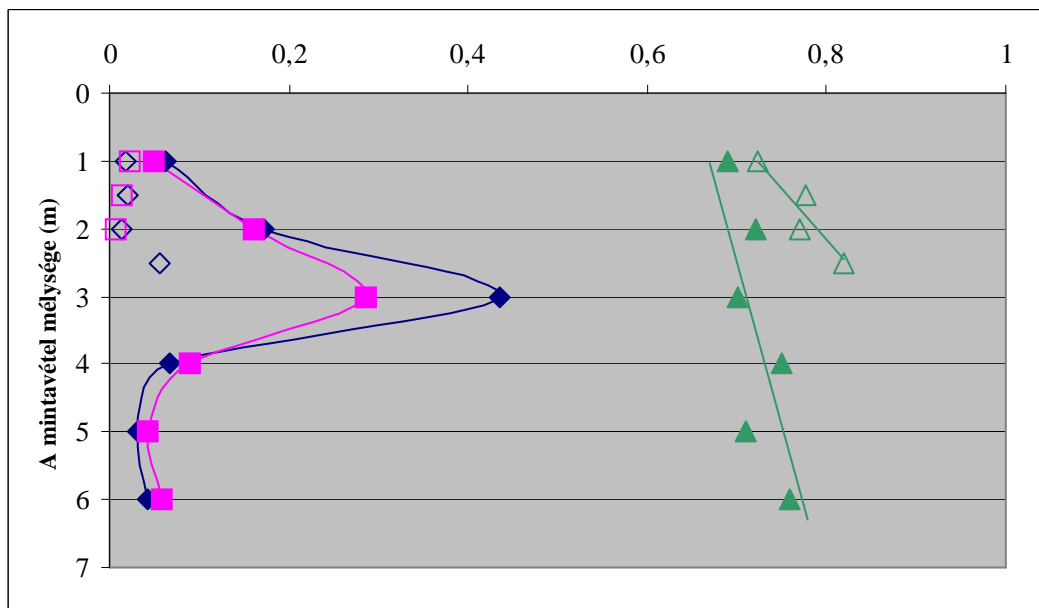
Ezeket az arányokat kiszámítottuk dízel olajra és a kutricamajori olajmintákra (1. táblázat). A nádudvari talajban már nincsenek ilyen kis mólsúlyú szénhidrogének, így ezek a hányadosok nem kalkulálhatók.

1. táblázat A biodegradáció mértékét jelző arányszámok dízel olajra és kutricamajori talajextraktumokra

	$n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ /prisztán	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ /fitán	prisztán/fitán
Dízel olaj	1,7	1,3	0,79
Talajminta 2002. július*	0,06	0,05	0,69
Talajminta 2003. október*	0.009	0,02	0.72

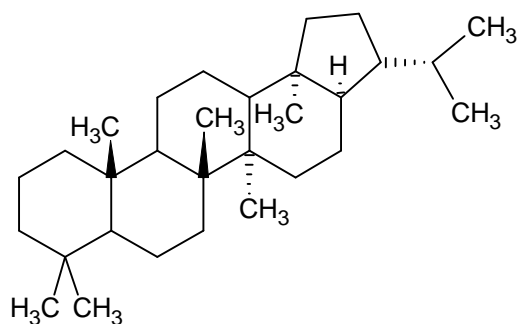
*1 m mélységben vett talajminta

Látható, hogy a kísérlet kezdetén (2002. júliusban) vett talajmintában is már lényegesen eltérnek az arányok a feltételezett szennyezőanyagétól, a dízel olajétól. Egy évvel később a $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ /prisztán arány szinte nullára csökken, mivel a C17 n-alkán gyakorlatilag elfogyott. Érdekes megfigyelni, hogyan változnak ezek az arányok a mintavétel mélységével (4. ábra). A prisztán/fitán arány kis mértékben nő a mélyebb rétegek felé haladva egy adott időpontban, a $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ /prisztán és a $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ /fitán arányok pedig maximum görbét mutatnak. A talaj felső és mélyebb rétegeiben egyaránt gyorsabb a biodegradáció, mint a középső kb. 3 m-es mélységben. A későbbi mintavételnél is hasonló tendenciákat tapasztaltunk.



4. ábra A prisztán/ $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ (\blacklozenge , \diamond) és fitán/ $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ (\blacksquare , \square) és prisztán/fitán (\blacktriangle , \triangle) arány változása a mintavétel mélységének függvényében Kutricamajorban 2002. júliusi (telt jelek) és 2003. októberi (üres jelek) mintavétel alkalmával

A biodegradáció későbbi szakaszában, amikor már a prisztán és fitán is elbomlottak a rendkívül stabil hopánok jelenléte utal olaj szennyeződésre. Ezek a triterpén vegyületek a C35-tetrol-tetrahidrobakteriohopánból, a baktériumok, kék algák sejtmembránjainak fontos alkotóeleméből keletkeznek. Több, mint 150-féle C27-C35 hopán származékot izoláltak üledékekből, a legtöbb hopán azonban C30-as izomer. A $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -hopán például tipikus biomarker [30].



A 17 α (H),21 β (H)–hopán biomarker
szerkezeti képlete

A n-alkánok mennyisége a hopánhoz viszonyítva egy olyan arány (weathering index, biotransformation index), ami az olaj biológiai lebomlását jellemzi. Az összes olajtartalom a hopán mennyiségéhez viszonyítva alkalmas mérőszámnak bizonyult nyersolaj biodegradációjának jellemzésére egy olyan kísérletben, ahol nyersolajjal mesterségesen szennyezett tengerparti homokos talajban végeztek remediációt tápanyagok adagolásával, beoltással és anélkül. Ha a talaj mennyiségéhez viszonyított adatokat használták, nem volt különbség a háromféle kezelés között. Ez a kalkuláció ugyanis mindenféle szennyezőanyagcsökkenési folyamat együttes eredményét veszi számításba. Ha viszont a hopán mennyiségéhez viszonyított adatokat vetették össze, egyértelművé vált a tápanyagok valamint a tápanyag + beoltás előnyös hatása, hiszen ezek az adatok csak a biodegradáció következtében létrejött szennyezőanyagcsökkenést jellemzik [31]. Így el lehet különíteni a természetes remediáció fizikai, kémiai folyamatait és a biológiai folyamatok következtében létrejött szennyezőanyag-csökkenést [32].

További arányok is képezhetők, pl. a kis és nagyszénatomszámú n-alkánok aránya (pl. $C_{14+16+18} : C_{20+22+24}$), n-alkán-fenantrén arány (pl. $C_{14-28} : \Sigma$ fenantrének vagy $C_{14-28} : \Sigma$ metil-fenantrének), amelyek értéke csökken a biodegradáció előrehaladásával [33]. Ezek az arányok nem abszolút jellemzők. Értékük az olaj eredetétől, korától függően különböző lehet. Csökkenésük az idő előrehaladtával viszont egyértelmű jele a biológiai átalakulásnak.

Három hopán pár (22S- és 22-R-homohopán, -bisz-homohopán és trisz-homohopán) a motorolaj szennyeződés jelzőanyagai.

A hopánok kimutatására tömeg szerinti (MS) detektálásra van szükség. A kutricamajori és nádudvari talajextraktumokban FID detektorral nem tudtuk kimutatni ezeket a vegyületeket.

A nagyobb kockázatot jelentő komponensek meghatározására külön speciális módszerek ismertek. Pl. BTEX, PCB és PAH vegyületek lassan biodegradálódnak a rossz biológiai hozzáférhetőség miatt, ezért koncentrációjuk sokszor kisebb mértékben változik, mint az

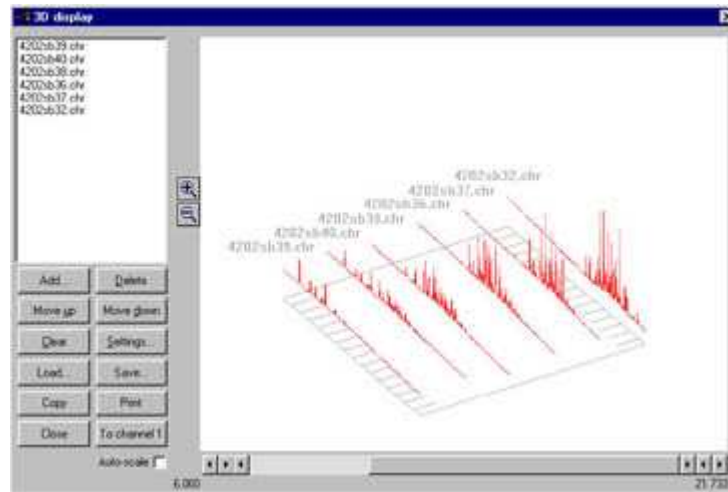
olajtartalom (TPH). A BTEX komponensek elválasztására és meghatározására a jól ismert gázkromatográfiás módszereken kívül kapilláris elektroforézist is leírtak, ahol az elválasztást hidroxipropil β -ciklodextrint tartalmazó eluenssel végezték [34].

Trietil- γ -ciklodextrin oszlopon atropizomer PCB vegyületpárokat lehet elválasztani [35]. Ciklodextrin-tartalmú állófázison az egyébként nehezen elváló krocetán és fitán (2,6,11,15-tetrametilhexadekán és 2,6,10,14-tetrametilhexadekán) is elválasztható [36].

PAH vegyületek mérésére GCMS vagy HPLC módszert alkalmaznak. Utóbbi esetben a detektálást UV vagy fluoreszcens detektorral végzik. A pH beállításával külön extrahálják a savas és semleges metabolitokat, melyeket GC-MS vagy LC-MS módszerrel azonosítanak [37]. A pásztázó ultraibolya két lépcsős lézer deszorpció/lézer ionizációs tömegspektrométer (UV-L2MS) egy új eszköz a PAH vegyületek analízisére: két- és háromdimenziós térképeket szerkeszt a PAH-vegyületek eloszlásáról. A talajszemcsék felületére tapadt PAH meghatározására alkalmas, 100-1000 μm -es részecskéket vizsgál [38]. Egy másik módszer kapilláris elektroforézissel méri a 16 PAH vegyületet, melyeket az Amerikai Környezetvédelmi Hatóság (EPA) legveszélyesebb szennyezőanyagként tart számon ebben a vegyületcsoportban. A talajt szuperkritikus széndioxiddal vagy diklórmétán-metanol (1:1) eleggyel extrahálják. Az elválasztáshoz szulfobutil- β -ciklodextrint használnak [39].

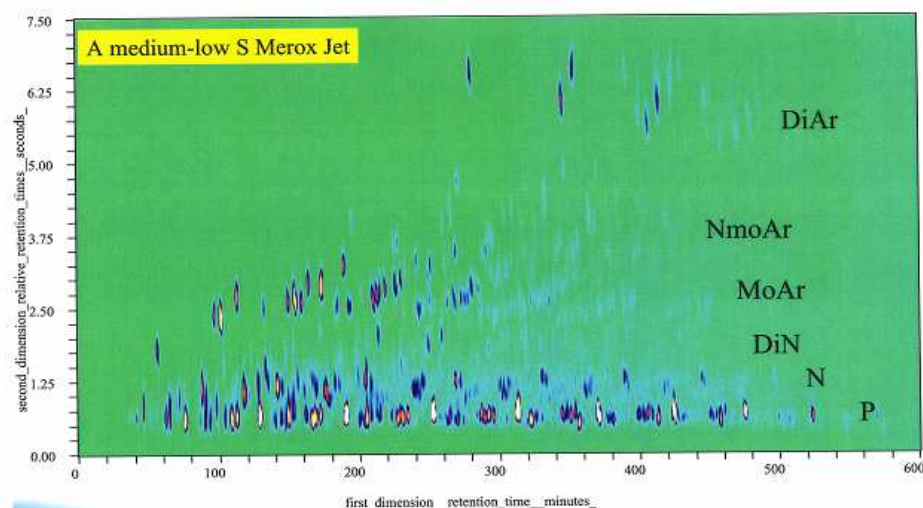
N-, S- és metil-szubsztituált PAH vegyületek különösen ellenállnak a biodegradációnak. Ezen indikátor vegyületek jelenléte is maradék olaj szennyezettségre utal.

Új lehetőségeket nyit meg a tömegspektrométerrel kapcsolt két dimenziós gázkromatográfia (GCxGC). Az elválasztást két egymáshoz kapcsolt, eltérő polaritású oszlopon végezzük. Az első oszlop a hagyományos poli(dimetil-sziloxán) vagy 5 % phenyl 95 % metil csoportot tartalmazó oszlop, amely forráspont szerint választja el a komponenseket, a második egy poláris, pl. polietilén-glikol állófázist tartalmazó oszlop, melyen az első oszlopról együtt érkező (hasonló forráspontú, többnyire izomer) vegyületek polaritás, molekulaalak és -méret szerint válnak el (5. ábra). Az elválasztás jól reprodukálható. A kimutatási határok kisebbek, mint a hagyományos GC-vel. A több ezer komponens együttes megjelenítésére különleges adatfeldolgozásra van szükség.



5. ábra Az első oszlopról egymás után érkező frakciók a második oszlopon válnak szét komponensekre.

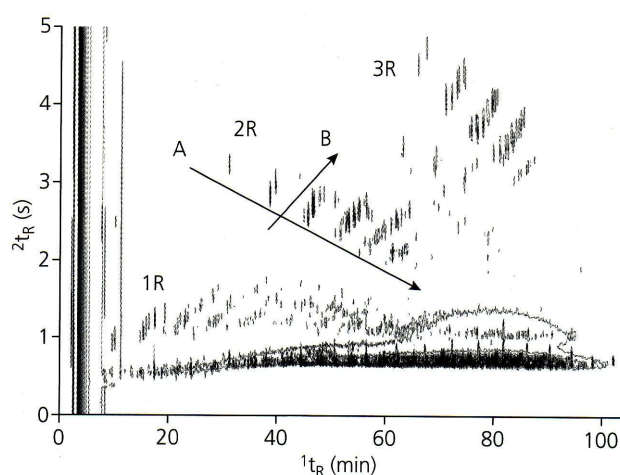
Egy tipikus 2 dimenziós „kromatogramot” mutat be az 6. ábra. Valójában itt nem csúcsokat, hanem foltokat (contour plot) látunk. Az x –koordináta az első, az y-koordináta a második oszlopon mért retenciós időnek felel meg. A szín jelzi a koncentrációt: a világoskék felel meg a kicsi, a sötétkék a nagyobb, a piros a még nagyobb koncentrációknak. Lehetőség van három dimenziós ábrázolásra is, ilyenkor a koncentráció a 3. dimenzió. Látható, hogy az izomerek egy-egy csoportban egymástól jól elkülönülve jelennek meg.



6. ábra A Schell kerozin 2 dimenziós kromatogramja [40]

(P paraffinok, MoAr benzol-származékok, DiAr diaromások, N naftalin, NmoAr naftalin monoaromások)

A 7. ábra egy dízel olaj két dimenziós GC-vel nyert kromatogramját mutatja. Látható, hogy a normál szénhidrogénektől jól elkülönülnek a mono-, di- és triaromások. További összefüggéseket is megfigyeltek: alkil naftalének esetén az alkil-szubsztituensek számának növekedésével az első dimenzióban nő, a másodikban csökken a retenciós idő (ezt mutatja az A jelű nyíl a 6. ábrán), azonos C-atomszám esetén pedig egyértelműen nő a retenciós idő (lásd a B jelű nyilat a C3-naftalinokra).



7. ábra Dízel olaj 2 dimenziós gázkromatogramja (1R benzolok, 2R naftalinok, 3R antracének és fenantrének [41])

Második kolonnaként γ -ciklodextrin-tartalmú állófázist is sikerrel alkalmaztak a telített szénhidrogén-frakció komponenseinek elválasztására [27]. Ebben az esetben az illékonyság szerinti elválasztást biztosító kolonna után az alak szerinti elválasztást biztosító ciklodextrines kolonna jó eredményt adott.

A két dimenziós gázkromatográfia a jövő technikája. Nagyon részletes, könnyen interpretálható képet ad a legbonyolultabb összetételű elegyekről. Egyedi komponensekre választja szét ezeket, amelyek könnyen csoportosíthatók. A hagyományos gázkromatográfiához képest jelentősen jobb az elválasztás és a szelektivitás. Lehetőséget ad arra, hogy egyedi komponenseket vizsgáljunk komplex elegyekben. Az időegység alatt szolgáltatott információ mennyisége többszörös a korábbi technikákhoz képest. Elterjedésének egyelőre gátat szab a készülék magas ára.

Irodalomjegyzék

- 1 Müller, J.G., Chapman, P.J., Pritchard, P.H.: Creosote-contaminated sites: their potential for bioremediation, *Env. Sci. Technol.* 1989, 23, 1197-1201
- 2 Wisconsin Department of Natural Resources: Naturally occurring biodegradation as a remedial action option for soil contamination, Interim guidance (Revised), PUBL-SW-515-95, 1994
- 3 Nieman, J.K., Sims, R.C., McLean, J.E., Sims, J.L., Sorensen, D.L.: Fate of pyrene in contaminated soil amended with alternate electron acceptors, *Chemosphere*, 2001, 44, 1265-1271
- 4 Pollart, S.J.T., Hrudey, S.E., Fedorak, P.M.: Bioremediation of petroleum- and creosote-contaminated soils: a review of constraints, *Waste Managm. Res.*, 1994, 12, 173-194
- 5 Pollard, S.J.T.: Heavy oil wastes at contaminated sites: a summary of implications for decision makers, 8th Intern. FZK/TNO Conf. Contam. Soil, ConSoil 2003, pp.1079-1085
- 6 Nudelman, N.S., Rios, S.M., Katusich, O.: Fate of the oil residuals in Patagonian soils, effect of the environmental exposure time, *Soil Sedim. Water*, 2002, April, 1-8
- 7 Means, J.C., Wood, S.G., Hasset, J.J., Banwart, W.L.: Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils, *En. Sci. Technol.* 1980, 14, 1524-1529
- 8 Leahy, J.G., Colwell, R.R.: Microbial degradation of hydrocarbons in the environment, *Microbiol. Rev.* 1990, 54, 305-315
- 9 Zemanek, M.G. et al: Multiphase partitioning and cosolvent effects for polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) in authentic petroleum- and creosote-contaminated soils, *Environmental Pollution* 1997, 98, 239-252
- 10 Müller, J.G., Lantz, S.E., Blattman, B.O., Chapman, P.J.: Bench-scale evaluation of alternative biological treatment processes for the remediation of pentachlorophenol- and creosote-contaminated materials: solid-phase remediation, *Env. Sci. Technol.* 1991, 25, 1045-1055
- 11 Volkman, J.K. Alexander, R., Kagi, R.I., Rowland, S.J., Sheppard, P.N.: Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow Sub-basin of Western Australia, *Org. Geochem.*, 1984, 6, 619-632
- 12 Leblond, J.D., Schultz, T.W., Sayler, G.S.: Observations on the preferential biodegradation of selected components of polyaromatic hydrocarbon mixtures, *Chemosphere*, 2001, 42, 333-343
- 13 Westlake, D.W.S., Jobson, A., Philippe, R., Cook, F.D.: Biodegradability and crude oil composition, *Can. J. Microbiol.* 1974, 20, 915-928
- 14 Dobanovic-Séavica, S., Slavica, B., Brantner, B.: A comparison of ultrasonic and Soxhlet extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, *Proc. of 5th Intern. Symp. Exhib. Environ. Contam. In Central and Eastern Europe, Prague, 12-14. Sep. 2000*
- 15 Saim, N., Dean, J.R., Abdullah, Md.P., Zakaria, Z.: Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil using Soxhlet extraction, pressurized and atmospheric microwave assisted extraction, supercritical fluid extraction and accelerated solvent extraction, *J. Chromatogr. A*, 1997, 791, 361-366

- 16 Chesler, S.N., Emery, A.P., Duewer, D.L.: Recovery of diesel fuel from soil by supercritical fluid extraction – gas chromatography, *J. Chromatog. A.*, 1997, 790, 125-130
- 17 Hartonen, K., Bovadt, S., Dybdahl, H.P., Nylund, K., Sparring, S., Lund, F., Orelid, F.: Nordic laboratory intercomparison of supercritical fluid extraction for the determination of total petroleum hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil, *J. Chromat. A* 2002, 958, 239-248
- 18 White, J.C., Pignatello, J.J.: *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33, 4292-4298
- 19 Swindell A.L., Reid, B.J.: Predicting soil-associated contaminant bioavailability in single and multiple contaminant systems, *Proceedings of 8th Intern. FZK/TNO Conf. Contam. Soil, Con Soil*, 2003, pp.627-633
- 20 Hawthorne, S.B., Poppendieck, D.G., Grabanski, C.B., Loehr, R.C.: Comparing PAH availability from manufactured gas plant soils and sediments with chemical and biological tests. 1. PAH release during water Desorption and supercritical carbon dioxide extraction, *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 4795-803
- 21 Kelsey, J.W., Kottler, B.D., Alexander, M.: Sequestration and realistic risk from toxic chemicals remaining after bioremediation. *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 214-217
- 22 Reid, B.J., Stokes, J.D., Jones, K.C., Semple, K.T.: Nonexhaustive Cyclodextrin-based extraction technique for the evaluation of PAH bioavailability, *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 3174-3179
- 23 Breedveld, G.D., Karlssen, D.A.: Estimating the availability of polycyclic aromatic hydrocarbons for bioremediation of creosote contaminated soils, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2000, 54, 255-261
- 24 Kelsey, J.W., Kottler, B.D.: Sequestration and realistic risk from toxic chemicals remaining after bioremediation, *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 214-217
- 25 Doick, K.J., Semple, K.T.: Influence of transformer oil on the short-term ageing of Phenanthrene in soil, *8th Intern. FZK/TNO Conf. Contam. Soil, ConSoil* 2003, pp.1378-1384
- 26 Cuypers, C., Pancras, T., Grotenhuis, T., Rulkens, W.: The estimation of PAHs bioavailability in contaminated sediments using hydroxypropyl-beta-cyclodextrin and Triton X-100 extraction techniques, *Chemosphere*, 2002, 46, 1235-1245
- 27 Frysinger, G.S., Gaines, R.B., Xu, L., Reddy, C.M.: Resolving the unresolved complex mixture in petroleum-contaminated sediments, *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 1653-1662
- 28 Blomberg, J., Schoenmakers, P.J., Brinkman, U.A.Th.: Gas chromatographic methods for oil analysis, *Review, J. Chromat. A*, 2002, 972, 137-173
- 29 Volkman, J.K., Holdsworth, D.G., Neill, G.P., Bovor, H.J.: Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments, *Sci. Total Environ.*, 1992, 112, 203-219
- 30 Prince, R.C., Elmendorf, D.L., Lute, J.R., Hsu C.S., Halth, C.E., Senius, J.D., Dechert, G.J., Douglas, G.S., Butler, E.L.: 17 α (H),21 β (H)-hopane as a conserved internal marker for estimating the biodegradation of crude oil, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 142-145

- 31 Venosa, A.D., Suidan, M.T., King, D., Wrenn, B.A.: Use of hopane as a conservative biomarker for monitoring the bioremediation effectiveness of crude oil contaminating a sandy beach, *J. Ind. Microbiol. Biotechn.* 1997, 18, 131-139
- 32 Jezequel, R., Menot, L., Merlin, F.X., Prince, R.C.: Natural cleanup of heavy fuel oil on rocks: an in situ experiment, *Mar. Pollut. Bull.*, 2003, 46, 983-990
- 33 Pollard, S.J.T., Whittaker, M., Ridsen, G.C.: The fate of heavy oil wastes in soil microcosms I: a performance assessment of biotransformation indices, *Sci. Total Environ.* 1999, 226, 1-22
- 34 Nguyen, A.L., Luong, J.H.: The effect of cyclodextrin modifiers on electrophoretic separation of aromatic hydrocarbons, *Electrophoresis*, 1997, 18, 247-252
- 35 Jaus, A., Oehme, M.: Gas chromatographic separation of atropisomeric polychlorinated biphenyls and methylsulfonylated derivatives with partially ethylated γ -cyclodextrin, *Chromatographia*, 2000, 52, 242-244
- 36 Barber, C.J., Bastow, T.P., Grice, K., Alexander, R., Kagi, R.I.: Analysis of crocetane in crude oils and sediments: novel stationary phases for use in GC-MS, *Org. Geochem.*, 2001, 32, 765-769
- 37 Dictor, M.C., Berne, N., Mathieu, O., Moussay, A., Saada, A.: Influence of ageing of polluted soils on biodisponibility of phenanthrene, 8th Intern. FZK/TNO Conf. Contam. Soil, ConSoil 2003, pp.856-864
- 38 Fye, J.L., Nelson, H.H., Mowery, R.L., Baronavski, A.P., Callahan, J.H.: Scanning ultraviolet two-step laser mass spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions on creosote-contaminated soil particles, *Anal. Chem.* 2002, 74, 3019-3029
- 39 Brown, R. S., Luong, J. H. T., Szolar, O. H. J., Halasz, A., Hawari, J.: Cyclodextrin-modified capillary electrophoresis: determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soils, *Anal. Chem.* 1996, 68(2), 287-92
- 40 Bauldrey, J.: Update on evaluation of SMDS kerosine in the aviation pool, CRC Aviation Fuels, Lubricants and Equipment Meeting, 2003. április 30.
- 41 Marriot, P.J., Morrison, P.D., Shellie, R.A., Dunn, M.S., Sari, E., Ryan, D.: Multidimensional and comprehensive, two-dimensional gas chromatography, *LCGCEurope*, 2003, 16(12a), 23-31

